

403576

11 JUN



403576

Int. Cl.:	610.6/16.07C

P.- 51.059

12395

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de HALDOR FREDERIK AXEL TOPSØE y FLUOR CORPORATION

de nacionalidad danesa y entidad norteamericana respectivamente

con domicilio en Frydenlundsvej, Vedbaek, Dinamarca y
2500 South Atlantic Boulevard, Los Angeles, California,
Estados Unidos de América, respectivamente

por: " UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR OLEFINAS "
(Clase Internacional CO8f)



403576

El presente invento se refiere a un procedimiento para la fabricación de hidrocarburos insaturados por conversión de hidrocarburos en presencia de vapor de agua. Más particularmente, el invento se refiere a la preparación de etileno y propileno.

5

El etileno y el propileno son preparados comúnmente por craqueo térmico de hidrocarburos gaseosos o completamente vaporizados en tubos calentados por el exterior, haciendo pasar los hidrocarburos mezclados con vapor de agua a través de los tubos, a temperaturas que llegan a 825°C e incluso a temperaturas superiores a ésta. Se requieren en este proceso grandes cantidades de calor y normalmente se obtiene suficiente transferencia de calor, en tubos que tienen una elevada proporción de longitud a diámetro. Sin embargo, en dichos procedimientos el tiempo de permanencia de los productos es tan largo que las olefinas formadas primariamente, experimentan reacciones secundarias indeseables dando como resultado la perjudicial formación de coque y productos de polimerización.

10

15

20

Se han efectuado intentos de realizar los procesos de craqueo térmico con tiempos de permanencia más cortos. Este, en la mayor parte de los casos, requerirá temperaturas de reacción más elevadas y consiguientemente temperaturas más elevadas de las paredes de los tubos. La duración en servicio útil de los tubos de reacción, sin

25

403576



embargo, es mucho menor a temperaturas más elevadas y el aumento resultante de los costos de mantenimiento no siempre puede ser justificado por el aumento de rendimientos que es resultado de aumentar la temperatura. Asimismo, se
5 agravará aún más la formación de coque, polímeros, etc., por reacciones secundarias indeseables.

Es sabido también preparar hidrocarburos insaturados por conversión catalítica de hidrocarburos superiores en presencia de vapor de agua, haciendo pasar la mezcla
10 precalentada de hidrocarburos evaporados y vapor de agua a través de una zona de catalizador a una presión ligeramente elevada y a temperaturas desde 500 a 825°C. Este procedimiento se puede llevar a cabo en un reactor tubular o en un reactor de lecho fluido. En general, el proceso de
15 conversión catalítica no da rendimientos mucho mejores de productos deseables que los proporcionados por los procedimientos de craqueo térmico convencionales.

Se ha encontrado ahora que el rendimiento global de hidrocarburos insaturados, particularmente etileno y
20 propileno, preparados por conversión de hidrocarburos saturados en presencia de vapor de agua, puede ser mejorado significativamente combinando una zona de reacción catalítica con una zona de reacción térmica, bien sea en un sistema tubular integrado o bien sea en aparatos conectados,
25 separados entre sí.

403576



De acuerdo con el presente invento se proporciona un procedimiento para la preparación de hidrocarburos insaturados, particularmente etileno y propileno, por conversión de hidrocarburos superiores, predominantemente saturados, en presencia de vapor de agua en un sistema tubular que comprende una zona de reacción catalítica seguida por una zona de reacción térmica.

En el procedimiento de acuerdo con el presente invento se introduce una mezcla previamente calentada de hidrocarburos gaseosos y/o evaporados, de vapor de agua, y posiblemente de otros gases, dentro de la zona de reacción catalítica, en donde es hecha reaccionar parcialmente, y luego es transferida a la zona de reacción térmica para conversión adicional. El procedimiento completo se lleva a cabo a una presión entre 0,1 y 50 atmósferas absolutas, preferiblemente entre 1 y 15 atmósferas absolutas. La zona de reacción catalítica es hecha trabajar a temperaturas entre 200°C y 850°C mientras que la zona de reacción térmica es hecha trabajar entre 700 y 950°C. Una parte importante de las reacciones consumidoras de calor se realiza en la zona de reacción catalítica. Por lo tanto, se requiere una cantidad de calor correspondientemente menor en la zona de reacción térmica de este invento que en una zona de reacción plenamente térmica convencional para completar la conversión, con el resultado de que el

403576



5 tiempo de permanencia de los productos en la zona de elevada temperatura es menor en el procedimiento del presente invento que en el procedimiento de craqueo térmico de la técnica anterior. Consiguientemente, también es menor la formación de subproductos indeseables.

10 El tiempo de permanencia en la zona de reacción térmica está estrechamente relacionado con el problema de la transferencia de calor. La velocidad de transferencia de calor será en muchos casos un factor limitativo que determinará el tiempo de permanencia y consiguientemente la conversión. Cualquier medida que aumente la velocidad de transferencia de calor por unidad de volumen del reactor tenderá, por lo tanto, a disminuir el tiempo de permanencia necesario, y mejorará el rendimiento de productos deseables.

15 Además, ya es sabido que la velocidad de transferencia de calor puede ser aumentada colocando un tubo interior dentro de cada tubo de reactor en el proceso de craqueo térmico, de manera que la mezcla gaseosa pase a través del espacio anular entre los dos tubos. De esta manera, se puede aumentar el área superficial para la transferencia de calor. Al mismo tiempo, el tubo de núcleo inducirá una cierta turbulencia que aumentará adicionalmente la velocidad de transferencia de calor. Es particularmente
20 útil en el procedimiento del presente invento utilizar tu-
25

403576



5 bos interiores para aumentar la velocidad de transferencia de calor en la zona de reacción térmica. Un método alternativo para disminuir el tiempo de permanencia en la zona de reacción térmica consiste en utilizar en esta zona un tubo de menor diámetro que en la zona de reacción catalítica, ya que esto da como resultado una mayor velocidad del gas y consiguientemente una velocidad mayor de transferencia de calor. Los tubos de menor diámetro de la zona de reacción térmica pueden ser conectados con los tubos de mayor diámetro de la zona de reacción catalítica, bien sea disponiendo cada uno de los tubos de la zona de reacción catalítica en alineación axial con el correspondiente tubo de la zona de reacción térmica, bien sea conectando cada uno de los tubos de la zona de reacción catalítica con el tubo correspondiente de la zona de reacción térmica mediante un codo de curvatura en U. Un grupo de tubos en la zona de reacción catalítica puede ser conectado también a un grupo de tubos en la zona de reacción térmica por medio de un distribuidor.

10

15 Cualquier composición catalítica que sea conocida como útil en el procedimiento de conversión catalítica en presencia de vapor de agua puede emplearse en la zona de reacción catalítica del procedimiento del presente invento. Se conocen un gran número de óxidos para preparar tal catalizador. Algunos ejemplos de ello son óxidos de

20

25

403576



5 zirconio, hafnio, aluminio, torio, metales alcalino-térreos, metales alcalinos, silicio, titanio, cobre, níquel, hierro, cobalto, antimonio, metales de tierras raras, cromo y plata. Estos óxidos son conocidos como apropiados para preparar catalizadores bien sea sólo bien sea con mayor frecuencia en combinación con uno o más de los antedichos.

10 Catalizadores particularmente apropiados se describen en las memorias descriptivas de las solicitudes españolas números 386.739 y 386.738. El catalizador de la solicitud primeramente mencionada comprende óxido de zirconio preparado a partir de una materia prima en la cual al menos parte es óxido de zirconio amorfo, juntamente con 0,1 a 10% en peso de un compuesto de metal alcalino, calculado como óxido. El catalizador de la segunda de dichas 15 referencias comprende una proporción principal de al menos un óxido de zirconio y de hafnio, conjuntamente con al menos 5% en peso de alúmina activa así como al menos 5% en peso de al menos un óxido de cromo, de manganeso o de hierro, y una pequeña cantidad, no superior a 10% en peso, 20 de al menos un compuesto de un metal alcalino o de un metal alcalino-térreo.

25 Las memorias descriptivas de las dos solicitudes pendientes antedichas pueden servir para explicar adicionalmente un catalizador apropiado para utilizarse en la zona

403576

11 JUL



de reacción catalítica de la presente solicitud. Se ha de
hacer resaltar, sin embargo, que el presente invento no
está limitado de ninguna manera a la utilización de los
catalizadores descritos en las solicitudes pendientes an-
5 tedichas.

La alimentación hidrocarburada para el procedi-
miento puede ser un único hidrocarburo saturado, o puede
ser una mezcla que comprenda sustancialmente hidrocarburos
saturados. La presencia de una cierta cantidad de hidrocar-
10 buros insaturados puede ser admitida e incluso puede ser
preferible dado que las olefinas en la alimentación pueden
influir favorablemente sobre el rendimiento de productos
deseables. Hidrocarburos y mezclas de hidrocarburos apro-
piados incluyen etano, propano y butano, así como hidrocar-
15 buros líquidos tales como diversas fracciones de naftas y
gas-oils de bajo punto de ebullición y de elevado punto
de ebullición. La presencia de compuestos de azufre puede
ser tolerada e incluso puede ser deseable dado que el azu-
fre pasivará la superficie metálica libre del reactor y
20 de este modo reducirá el riesgo de que una reacción excesi-
va entre el vapor de agua e hidrocarburo de como resultado
la formación de hidrógeno y óxidos de carbono indeseables.
El azufre puede estar presente originalmente en la materia
prima de alimentación o puede ser añadido en forma de un
25 compuesto de azufre gaseoso o líquido. También se pueden

403576



añadir a la alimentación otros gases, bien sea gases comple-
tamente inactivos que únicamente sirven para diluir a los
reactivos y productos, bien sea gases que pueden influir
en cierta extensión sobre las reacciones deseables. Ejem-
5 plos de dichos gases son: metano, dióxido de carbono, oxí-
geno, aire enriquecido con oxígeno, aire atmosférico, hi-
drógeno y nitrógeno. La cantidad de gas añadido puede va-
riar ampliamente dependiendo de las condiciones del proce-
so, entre las cuales se encuentra la composición del cata-
lizador.
10

El calor necesario para que tengan lugar las
reacciones endotérmicas en la zona de reacción catalíti-
ca y en la zona de reacción térmica se suministra gene-
ralmente a través de las paredes de los tubos. Las dos
15 zonas pueden estar dispuestas por ejemplo en un horno
de radiación. Un horno del tipo de cámara de combustión
por las paredes es particularmente apropiado, ya que en
dicho horno las dos zonas pueden ser calentadas de modo
independiente entre sí por disposición y regulación apro-
piadas de los quemadores de las paredes. Además de ello,
20 esta disposición proporciona una flexibilidad de diseño
que es útil ya que la fracción del calor total suminis-
trado a cada una de las dos zonas puede ser hecha variar
considerablemente sin apartarse del alcance del presente
25 invento. Si bien en algunos casos las dos zonas pueden re-

403576



querir porciones casi iguales del suministro total de calor, una cualquiera de ellas puede requerir en casos extremos una cantidad tan pequeña como 10% o una cantidad tan grande como 90% del suministro total de calor. Correspondientemente, el tamaño y el volumen de las dos zonas variarán considerablemente de un caso a otro.

El aparato para el procedimiento del presente invento consiste usualmente en una pluralidad de tubos paralelos que se extienden verticalmente en un horno. El número de tubos en la zona de reacción térmica es preferiblemente igual o inferior al número de tubos en la zona de reacción catalítica. El gas para el proceso se introduce en los tubos en la zona de reacción catalítica bien sea a través de una conexión de distribuidor a todos los tubos bien sea a través de más distribuidores cada uno de ellos conectado con un grupo de tubos. Desde los tubos en la zona de reacción catalítica, el gas para el proceso es transferido a los tubos en la zona de reacción térmica. En una realización del procedimiento, cada uno de los tubos de la zona de reacción catalítica está conectado con un tubo particular en la zona de reacción térmica, estando conectado por consiguiente cada uno de los tubos de la zona térmica con un tubo de la zona de reacción catalítica, de manera que es idéntico el número de tubos en cada una de las dos zonas. La conexión puede ser recta, de manera que los tubos

403576



en serie estén alineados axialmente; o la conexión puede efectuarse mediante un codo de curvatura en U.

En otra realización del procedimiento, un grupo de tubos de la zona de reacción catalítica está conectado con un grupo de tubos de la zona de reacción térmica a través de un distribuidor. En este caso, el número de tubos en la última de las zonas puede ser preferiblemente igual o menor que el número de tubos en la primera de las zonas. Hasta aproximadamente diez tubos en la zona de reacción catalítica pueden estar conectados de este modo con diez o menos de diez tubos en la zona de reacción térmica. Por ejemplo, cinco tubos en la zona de reacción catalítica pueden estar conectados con cinco o con tres tubos en la zona de reacción térmica. Incluso diez tubos en la zona de reacción catalítica pueden estar conectados con un solo tubo en la zona de reacción térmica.

En ambas realizaciones del procedimiento del presente invento la dirección de flujo gaseoso puede ser la misma o diferente en las dos zonas, a saber la zona de reacción catalítica y la zona de reacción térmica. Es preferible, sin embargo, tener un flujo descendente en la zona de reacción catalítica, mientras que en la zona de reacción térmica la dirección de flujo puede ser descendente o ascendente. En la zona de reacción catalítica, el reactor tubular tiene una proporción de longitud a diámetro de

403576

11 JUL.



100 a 1, preferiblemente de 50 a 10, siendo el diámetro interior de 10 a 500 mm, preferiblemente de 50 a 250 mm. En la zona de reacción térmica, el reactor tubular tiene una proporción de longitud a diámetro de 500 a 20 y un diámetro interior de 10 a 500 mm, preferiblemente de 20 a 250 mm. El diámetro del tubo interior, si éste se utiliza en la zona de reacción térmica, está relacionado con el diámetro interior del reactor tubular en esta zona de manera que el espacio anular tenga una anchura de 1 a 50 mm. Sin embargo, la anchura óptima varía de un caso a otro, ya que depende de diversos factores, entre los cuales se encuentran la velocidad lineal y la temperatura del gas que pasa a través del espacio anular.

En los dibujos, las figuras 1 a 4 muestran en sección longitudinal, de manera esquemática, cuatro disposiciones diferentes de los tubos de la zona de reacción catalítica con relación a los tubos de la zona de reacción térmica, para utilizarse en el procedimiento del presente invento. Deberá hacerse observar que cada una de las dos zonas en una instalación comercial contendrá normalmente una pluralidad de tubos pero, por razones de claridad, el número de tubos ha sido reducido a uno sólo en las figuras 1 a 3, y a un pequeño número en la figura 4. En la instalación comercial, los tubos de la zona de reacción térmica estarán conectados normalmente en paralelo, y de

403576



igual modo lo estarán los tubos en la zona de reacción catalítica. Los tubos pueden ser hechos de cualquier material convencionalmente utilizado para tal tipo de tubos, por ejemplo una calidad apropiada de acero.

5 En cada una de las figuras, la dirección de flujo a la entrada y a la salida de los tubos se muestra mediante flechas. En las figuras, el espesor de la pared está exagerado en comparación con las otras dimensiones.

10 Tal como se muestra en la figura 1, un tubo 11 que contiene un catalizador 12, colocado en forma de un lecho fijo sobre una rejilla 13, constituye la zona de reacción catalítica. El tubo 11 está conectado con un tubo 14 más estrecho que constituye la zona de reacción térmica. Si el diámetro interior del tubo 14 es suficientemente pequeño, se puede omitir la rejilla 13, estando soportado entonces el catalizador sobre el "hombro" que forma la transición del tubo 11 al tubo 14. Los tubos 11 y 14 están situados, juntamente con otros tubos similares, en un horno apropiado, que no está mostrado. Lo mismo ocurre con las realizaciones mostradas en las otras figuras. El flujo de gases es descendente. No se muestran los medios para suministrar la materia prima de alimentación hidrocarburada y para separar los gases convertidos, especialmente etileno y propileno, pero estos medios pueden ser los convencionales.

15

20

25

403576



La disposición mostrada en la figura 2 se asemeja a la de la figura 1; contiene un tubo 16 que contiene catalizador 17 soportado sobre la rejilla 18, constituyendo el tubo 16 la zona de reacción catalítica. En esta realización, no obstante, la zona de reacción térmica está constituida por un tubo 19 que tiene en su mayor parte el mismo diámetro que el tubo 16, pero que contiene un tubo interior 20 de manera que el espacio efectivo en la zona de reacción térmica es el espacio anular estrecho 21.

En la realización mostrada en la figura 3, la zona de reacción catalítica es similar a la mostrada en las figuras 1 y 2; comprende el tubo 25 que contiene catalizador 26 soportado sobre la rejilla 27. El flujo de gases es descendente. En este caso, no obstante, el flujo de gases es ascendente en la zona de reacción térmica que está constituida por un tubo estrecho (similar al tubo 14 en la figura 1), conectado con el tubo 25 por medio de un codo de curvatura en U 29. El tubo 28 en la realización de la figura 3 puede estar reemplazado por un tubo de mayor diámetro que contiene un tubo interior, similar a la realización de la zona de reacción térmica mostrada en la figura 2.

En la realización ilustrada en la figura 4, la zona de reacción catalítica (figura 4a) está constituida por seis tubos 35 agrupados conjuntamente por medio de un

403576



distribuidor de entrada 36 y un distribuidor de salida 37; cada uno de los seis tubos 35 contiene un lecho de catalizador 38 soportado sobre rejillas 39. El gas de proceso formado en los tubos 35 es conducido desde el distribuidor de salida 37 a través de una conducción de transporte (no mostrada) a la zona de reacción térmica mostrada en la figura 4b; esta zona comprende cuatro tubos 40 agrupados conjuntamente por medio de un distribuidor 41. El flujo es descendente en la zona de reacción catalítica y ascendente en la zona de reacción térmica; puede ser también descendente en la zona de reacción térmica, en cuyo caso el distribuidor 41 estaría situado en el extremo superior.

Los dos grupos de tubos, los tubos de la zona de reacción catalítica y los tubos de la zona de reacción térmica, respectivamente, pueden estar dispuestos de diversas maneras, por ejemplo de modo tal que los tubos en las dos zonas estén en dos filas paralelas en la misma cámara de horno o en dos cámaras de horno diferentes. En el último caso, las dos cámaras de horno pueden estar situadas o bien próximas una a otra en el mismo nivel horizontal o en dos niveles diferentes, una directamente por encima de la otra, o algo desplazadas hacia los lados.

Igual que en la figura 1, las rejillas (18, 27, 39) en las figuras 2, 3 y 4 pueden ser omitidas si las

403576



partículas del catalizador son suficientemente grandes para ser soportadas sobre la parte superior del tubo de núcleo (figura 2) o sobre los "hombros" formados por los estrechamientos de los tubos.

5 Los tubos en la zona de reacción térmica de las figuras 1, 3 y 4b no están limitados a ser tubos rectos. Cada uno de estos tubos puede tener una o más curvaturas en U que les da una forma de serpentin o de espirales, y proporciona de este modo una mayor longitud de tubo dentro del mismo espacio de horno.

10 Las principales ventajas del procedimiento del presente invento con relación a los procedimientos de conversión catalítica y a los procedimientos de craqueo térmico hasta ahora conocidos, es un rendimiento mejorado de etileno y propileno, con relación a la materia prima de alimentación hidrocarburada.

15 Ha sido posible en cada una de las dos zonas hacer óptimas las condiciones con respecto al tiempo de permanencia y a la temperatura y lograr de este modo una elevada conversión total en productos deseables. Otra ventaja del nuevo procedimiento sobre los procedimientos de la técnica anterior es el menos consumo de energía de compresión por unidad de volumen de etileno en la etapa de separación y fraccionamiento de producto debido a la mayor proporción de etileno a gas total.



403576

Todavía una ventaja más es el mayor rendimiento de etileno y propileno por unidad de volumen del reactor. La producción de una cierta cantidad de estos productos requiere que sea transferida una cierta cantidad de calor a los tubos del reactor a través de las paredes de los tubos. El flujo medio de calor es la cantidad media de calor transferida por unidad de superficie de tubos por unidad de tiempo, calculado usualmente como kcal/m²/hora. Esta cifra es una medida práctica del costo del reactor para el proceso de craqueo y puede ser estimada a partir de los caudales de alimentación y de la composición del gas producto. Se ha encontrado que el flujo medio de calor para el procedimiento del invento es considerablemente más elevado que el flujo medio de calor para el procedimiento de craqueo térmico. En otras palabras, la producción por unidad de area superficial de los tubos del reactor es mayor en el anterior procedimiento que en el último tipo de procedimientos.

En general, se obtiene una amplia variedad de productos primarios en procedimientos para la preparación de olefinas. Algunos de estos no son olefinas de producto final, pero mediante tratamientos adicionales estas últimas pueden ser convertidas en olefinas más valiosas. El etano, y, si está presente, también el propano son aislados de los productos y son sometidos a un proceso de

403576



5 conversión para la producción de más olefinas. Los compues-
tos acetilénicos, tales como el acetileno, C_2H_2 , y el meti-
lacetileno, C_3H_4 , así como también los dienos inferiores
tales como propadieno, C_3H_4 , son hidrogenados selectivamen-
te a las olefinas correspondientes. Estos rendimientos adi-
cionales de olefinas que se obtienen mediante tratamiento
adicional son añadidos a los rendimientos primarios para
calcular los "rendimientos definitivos" en forma de peso
de producto por 100 partes en peso de materias primas de
10 alimentación hidrocarburadas de acuerdo con las siguien-
tes ecuaciones:

"Rendimiento definitivo" de C_2H_4 =

% en peso de C_2H_4 \pm 0,82 x % en peso de C_2H_6 \pm

1,07 % en peso de C_2H_2 \pm

15 0,43 x % en peso de C_3H_8 .

"Rendimiento definitivo" de C_3H_6 =

% en peso de C_3H_6 \pm 1,05 x % en peso de C_3H_4 \pm

0,17 x % en peso de C_3H_8 .

20 Los factores de conversión en las ecuaciones an-
teriores indican el rendimiento aproximado de olefinas úti-
les que se pueden obtener con el tratamiento adicional por
unidad de peso de los productos originales menos útiles:
etano, propano, acetileno, propadieno y metilacetileno,
respectivamente.

25 El etileno es el producto principal en la mayor

403576



parte de los procedimientos para la fabricación de olefi-
nas. El propileno es un subproducto importante para el cual
hay una variada demanda. La proporción de propileno a eti-
leno es el "índice de craqueo" que se define del siguiente
modo:

$$\text{"Índice de craqueo"} = \frac{\text{"rendimiento definitivo" de } C_3H_6, \% \text{ en peso}}{\text{"rendimiento definitivo" de } C_2H_4, \% \text{ en peso}}$$

Los butilenos y el butadieno son en ciertos casos
subproductos deseables para los cuales existe una cierta
demanda. Sin embargo, generalmente es importante hacer má-
ximo el rendimiento de etileno, ya que éste es el producto
para el que existe la máxima demanda. En la comparación de
rendimientos de dos procedimientos diferentes para la pre-
paración de etileno y propileno es importante que estos ren-
dimientos se hayan obtenido con aproximadamente el mismo
"índice de craqueo". Se ha encontrado ahora que para un
"índice de craqueo" dado, el "rendimiento definitivo" de
etileno es mayor en el procedimiento del presente invento
que en uno cualquiera de los procedimientos de conversión
catalítica o de los procedimientos de craqueo térmico co-
nocidos.

Es una característica importante del procedimien-
to del presente invento el hecho de que el "índice de cra-
queo" puede ser hecho variar dependiendo de la demanda va-
riable de propileno. El rendimiento de propileno puede ser

403576



controlado por ejemplo mediante selección apropiada del tipo de catalizador o del tipo de alimentación hidrocarbonada y, además de ello, variará dependiendo de las condiciones del proceso. Es una característica particular del procedimiento el hecho de que las condiciones de trabajo para la zona de reacción catalítica y para la zona de reacción térmica se pueden seleccionar de modo independiente entre si de manera que se puede lograr una mayor flexibilidad que en un procedimiento de conversión catalítica o en un procedimiento de craqueo térmico.

Con el fin de que el invento sea comprendido mejor, será descrito ahora con más detalle en los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

La alimentación hidrocarbonada era una nafta de amplio margen que tenía una densidad de 0,70 y un punto de ebullición final de 170°C. 135 kg/hora (kilogramos por hora) de esta nafta, que contenían 200 partes por millón de azufre, fueron evaporados y calentados a 300°C en un calentador y luego fueron mezclados con un peso igual de vapor de agua. Esta mezcla fue calentada adicionalmente a 450°C antes de ser introducida en una instalación experimental que consistía en un sistema de reacción tubular tal como se ilustra en la figura 2, que tenía las siguientes dimensiones; "m" significa metro(s) y "mm" significa milí-

403576



metro(s).

Zona de reacción catalítica.

5 Longitud de la zona 3,0 m
Diámetro interior 90 mm

Zona de reacción térmica

10 Longitud de la zona 3,0 m
Diámetro interior 90 mm
Diámetro exterior del tubo interior 60 mm

15 La instalación experimental consistía únicamente en un solo tubo en cada una de las dos zonas, teniendo dichos tubos casi el tamaño requerido para una instalación industrial (que contendría varios tubos en cada una de las unidades).

20 El catalizador utilizado en la zona de reacción catalítica tenía la forma de anillos cilíndricos huecos, de diámetro interior 6 mm, diámetro exterior 13 mm, y altura 13 mm. Este catalizador fue preparado tal como se describe a continuación, 19 l. (litros) del catalizador fueron colocados en la zona de reacción catalítica. La presión era de 4,9 atmósferas absolutas a la entrada de la zona del catalizador. La temperatura del gas del proceso fue aumentada gradualmente, mientras pasaba a través
25 del lecho de catalizador, desde 450°C a la entrada hasta



403576

775°C a la salida. En la zona de reacción térmica, la temperatura fue aumentada adicionalmente a 850°C a la salida. La composición del gas producto seco está mostrada en la tabla 1. Esta composición representa el máximo rendimiento
5 obtenido durante un experimento de 25 horas. El argón que aparecía en el gas de producto fue añadido a la alimentación hidrocarbonada de vapor de agua para facilitar el trabajo de análisis. Carece de importancia para las reacciones y no tiene ninguna influencia sobre ellas.

10 El catalizador empleado en la zona de reacción catalítica fue preparado de la siguiente manera:

100 kg de una pasta acuosa de carbonato de zirconilo fue secada durante 16 horas a 120°C. Este polvo resultante de carbonato de zirconilo fue mezclado en estado seco con 6% en peso de estearato de potasio, fue comprimido
15 para formar tabletas, y calcinado a 850°C durante dos horas. El catalizador final contenía 1,0% en peso de K_2O .



403576

TABLA I

		% en volumen referido a gas seco	% en peso con relación a la alimentación de nafta
5	H ₂	15,00	1,15
	CO	0	0
	CO ₂	0,33	0,55
	CH ₄	23,13	14,12
10	C ₂ H ₂	1,1	1,09
	C ₂ H ₄	31,12	33,21
	C ₂ H ₆	2,81	3,21
	C ₃ H ₄	0,55	0,84
	C ₃ H ₆	11,24	17,99
15	C ₃ H ₈	0,27	0,45
	C ₄ H ₆	2,34	4,81
	C ₄ H ₈	1,50	3,20
	C ₅ H ₁₂	1,61	4,42
	Ar	5,04	-
20	Resto	3,96	1,02
	Producto líquido		13,94

Los "rendimientos definitivos" de etileno y propileno y el "índice de craqueo" de este ejemplo están mostrados en la tabla II. Para comparación esta tabla da tam-

403576



bién datos para un procedimiento de conversión catalítica y de un procedimiento de craqueo térmico, hechos funcionar ambos aproximadamente con el mismo "índice de craqueo" que el del ejemplo.

5

TABLA II

	Ejemplo del procedimiento del invento.	Procedimiento de conversión catalítica.	Procedimiento de craqueo térmico.	
10	"Rendimiento definitivo" de etileno, % en peso	37,20	34,8	32,4
	"Rendimiento definitivo" de propileno, % en peso	18,94	16,5	16,5
	"Rendimiento definitivo" de butadieno, % en peso	4,81	3,9	4,8
15	"Rendimiento definitivo" de butenos, % en peso	3,20	4,0	3,6
	Olefinas totales, % en peso	64,15	59,2	57,3
	"Índice de craqueo"	0,51	0,48	0,51

20

Por lo tanto, la tabla II muestra que se obtiene un rendimiento mejorado de etileno y propileno en comparación con los obtenidos mediante los procedimientos conocidos para preparar dichas olefinas.



403576

Ejemplo 2.

Este ejemplo se llevó a cabo en un aparato similar al del Ejemplo 1 excepto que las dimensiones de los tubos de reacción eran las siguientes:

5

Zona de reacción catalítica

Longitud de la zona 3,0 m
Diámetro interior 75 mm

Zona de reacción térmica

10

Longitud de la zona 3,0 m
Diámetro interior 75 mm
Diámetro exterior del tubo interior 60 mm.

15

Otras diferencias consistían en que el volumen del catalizador era de 13 l., el caudal de alimentación de nafta era de 45,5 kg/hora, la temperatura en la zona catalítica era desde 490°C a la entrada hasta 810°C en la salida, la temperatura fue aumentada adicionalmente a 826°C en la zona de reacción térmica.

20

Un ejemplo de composición de gas producto seco, obtenido durante un experimento de 35 horas está mostrado en la tabla III. Los valores medios de "rendimientos definitivos" y de "índice de craqueo" durante este experimento se muestran en la tabla IV, en donde se dan también datos para un procedimiento de craqueo térmico hecho trabajar

25

3.7.72

403576



con el mismo "índice de craqueo".

TABLA III

	% en volumen referido a gas seco	% en peso con re- lación a alimen- tación de nafta	
5	H ₂	15,43	1,23
	CO	0,12	0,13
	CO ₂	0,49	0,85
10	CH ₄	25,26	16,04
	C ₂ H ₂	0,13	0,13
	C ₂ H ₄	31,74	35,23
	C ₂ H ₆	2,46	2,93
	C ₃ H ₄	0,08	0,13
15	C ₃ H ₆	8,85	14,74
	C ₃ H ₈	0,19	0,33
	C ₄ H ₆	2,23	4,77
	C ₄ H ₈	1,37	3,05
	C ₅ H ₁₂	0,62	1,77
20	Ar	6,77	-
	Resto	4,26	4,10
	Producto líquido	-	14,57

403576



TABLA IV

	Ejemplo del procedimiento del invento	Procedimiento de craqueo térmico	
5	"Rendimiento definitivo" de etileno, % en peso	38,32	34,7
	"Rendimiento definitivo" de propileno, % en peso	14,43	13,1
	"Rendimiento definitivo" de butadieno, % en peso	4,64	4,5
10	"Rendimiento definitivo" de butenos, % en peso	2,69	2,6
	Olefinas totales, % en peso	60,08	54,9
	"Indice de craqueo"	0,377	0,377

15 La tabla IV muestra también que los rendimientos de etileno y propileno son mejorados con relación a los obtenidos por el procedimiento de craqueo térmico conocido.

Ejemplo 3.

20 Este ejemplo se llevó a cabo en una instalación experimental que comprendía un sistema de reacción tubular tal como se ilustra en la figura 1, que tenía las siguientes dimensiones:

403576



Zona de reacción catalítica

Longitud de la zona 4,0 m
Diámetro interior 75 mm

Zona de reacción térmica

5

Longitud de la zona 5,0 m
Diámetro interior 25 mm

La zona de reacción catalítica contenía 17 l. de catalizador preparado tal como se describe en el Ejemplo 1, y las dimensiones de los anillos de catalizador eran: diámetro interior 6 mm, diámetro exterior 13 mm, y altura 13 mm.

La alimentación hidrocarburada era una nafta del mismo tipo que la utilizada en los Ejemplos 1 y 2. Sin embargo, los caudales eran de 215 kg/hora de nafta y 127 kg/hora de vapor de agua,

15

La temperatura de la zona de reacción catalítica varió desde 470°C en la entrada hasta 780°C en la salida. En la zona de reacción térmica, la temperatura fue aumentada adicionalmente a 860°C en la salida. La presión era de 11,1 atmósferas absolutas en la entrada de la zona catalítica.

20

Un análisis típico del gas producto seco obtenido en un experimento realizado a lo largo de 135 horas está mostrado en la tabla V. Los valores medios de "rendi-

30

403576



mientos definitivos" y de "índices de craqueo" obtenidos durante el experimento se muestran en la tabla VI, en donde se dan también datos acerca de un procedimiento de craqueo térmico industrial típico que trabaja con el mismo "índice de craqueo".

El flujo de calor medio dado en la parte inferior de la tabla VI para los dos procedimientos ha sido estimado de modo aproximado a partir de caudales y composiciones de gas producto. La cifra de 80.000 kcal./m²/hora es un valor máximo típico para el procedimiento de craqueo térmico. La correspondiente cifra de 140.000 kcal/m²/hora para el procedimiento del invento es 75% mayor, al tiempo que también es mayor el rendimiento de productos útiles (olefinas totales) .



403576

TABLA V

	% en volumen referido a gas seco	% en peso con relación a alimentación de nafta	
5	H ₂	13,13	0,89
	CO	0	0
	CO ₂	0,66	0,97
	CH ₄	24,20	13,01
10	C ₂ H ₂	0,55	0,48
	C ₂ H ₄	29,68	27,91
	C ₂ H ₆	5,31	5,35
	C ₃ H ₄	0,04	0,05
	C ₃ H ₆	12,93	18,24
15	C ₃ H ₈	0,46	0,68
	C ₄ H ₆	2,69	4,88
	C ₄ H ₈	2,92	5,49
	C ₅ H ₁₂	1,03	2,49
	C ₆ H ₆	0,98	2,57
20	Ar	3,07	-
	Resto	2,35	0,02
	Producto líquido	-	17,77



403576

TABLA VI

	Ejemplo del pro- cedimiento del invento	Procedimiento de craqueo ter- mico	
5	"Rendimiento definitivo" de etileno, % en peso	33,24	29,5
	"Rendimiento definitivo" de propileno, % en peso	18,83	16,5
	"Rendimiento definitivo" de butadieno, % en peso	4,96	5,0
10	"Rendimiento definitivo" de butenos, % en peso	5,67	8,0
	Olefinas totales, % en peso	62,70	59,0
	"Indice de craqueo"	0,57	0,56
15	Flujo medio de calor kcal./m ² /hora.	140.000	80.000

20 La presente solicitud que corresponde a la pre-
sentada en los Estados Unidos de América el 9 de Junio de
1971, con el número 151.400, se acoge a los beneficios del
artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Indus-
trial.

3.7.72

403576



REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

10 1ª.- Un procedimiento para preparar olefinas por conversión de una materia prima de alimentación que comprende hidrocarburos en la forma de hidrocarburos saturados normalmente gaseosos e hidrocarburos normalmente líquidos vaporizados en presencia de vapor de agua, caracterizado porque una mezcla de dicha materia prima de ali-
15 mentación y vapor de agua es hecha pasar a través de una zona de reacción catalítica y subsiguientemente a través de una zona de reacción térmica, siendo mantenida la temperatura en dicha zona de reacción catalítica entre 200°C y 850°C, siendo mantenida la temperatura en dicha zona de
20 reacción térmica entre 700°C y 950°C, y siendo mantenida en 0,1-50 atmósferas absolutas la presión tanto en dicha zona de reacción catalítica como en dicha zona de reacción térmica.

25 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la materia prima de ali-

mce



403576

mentación comprende sustancialmente sólo hidrocarburos normalmente líquidos vaporizados.

5 3º.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la temperatura en al menos un tercio de la zona de reacción térmica es mayor que la temperatura máxima en la zona de reacción catalítica.

10 4º.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque de 10 a 90% de la energía térmica total suministrada al procedimiento es suministrada a la zona de reacción catalítica y el resto a la zona de reacción térmica.

15 5º.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 3 ó 4, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en un reactor que contiene una pluralidad de tubos, dispuestos en paralelo en la zona de reacción catalítica y como máximo el mismo número de tubos dispuestos en paralelo en la zona de reacción térmica.

20 6º.- Un procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque hay el mismo número de tubos en cada una de dichas dos zonas, estando conectado cada uno de los tubos de dicha zona de reacción catalítica con un único tubo de la zona de reacción térmica, y estando conectado cada uno de los tubos de la zona de reacción térmica con un único tubo de la zona de reacción catalítica.

25

me

3.7.72

403576



5 7º.- Un procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque un grupo de tubos de la zona de reacción catalítica está conectado con un grupo de tubos de la zona de reacción térmica por medio de un distribuidor, siendo el número de tubos en el último de los grupos como máximo igual al número de tubos en el primero de los grupos.

8º.- Un procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el número de tubos en el grupo de la zona de reacción catalítica es de 2 a 10.

10 9º.- Un procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque hay un flujo descendente de gas de proceso en cada una de dichas dos zonas.

15 10º.- Un procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque hay un flujo descendente de gas de proceso en la zona de reacción catalítica y un flujo ascendente de gas de proceso en la zona de reacción térmica.

20 11º.- Un procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque hay un flujo descendente de gas de proceso en la zona de reacción catalítica y un flujo ascendente de gas de proceso en la zona de reacción térmica.

25 12º.- Un procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque los tubos paralelos que forman la zona de reacción catalítica y los tubos paralelos que for-

mlc
3.7.72

403576



man dicha zona de reacción térmica están dispuestos dentro de un solo horno.

5 13^a.- Un procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque los tubos están dispuestos en un horno del tipo de cámara de combustión por las paredes.

14^a.- Un procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque cada uno de los tubos en la zona de reacción térmica contiene un tubo interior concéntrico.

10 15^a.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque cuando la materia prima de alimentación es pobre en azufre y compuestos de azufre, se añade al menos un compuesto de azufre en una cantidad tal que proporciona un contenido total de azufre de 200 ppm, calculado como azufre elemental.

16^a.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque la materia prima de alimentación comprende una cantidad pequeña de hidrocarburos insaturados.

20 17^a.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque el catalizador es preparado a partir de al menos un óxido seleccionado de la clase que consiste en: óxidos de zirconio, hafnio, aluminio, torio, metales alcalino-térreos, metales alcalinos, 25 silicio, titanio, cobre, níquel, hierro, cobalto, antimo-

mle

3.7.72

403576



nio, los metales de tierras raras, cromo y plata.

5 18º.- Un procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque el catalizador comprende óxido de zirconio preparado a partir de una materia prima de la cual al menos parte es óxido de zirconio amorfo, junto con 0,1 - 10% en peso de un compuesto de metal alcalino, calculado como óxido.

10 19º.- Un procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque el catalizador comprende una proporción principal de al menos un óxido de un metal seleccionado del grupo que consiste en zirconio y hafnio, juntamente con al menos 5% en peso de alúmina activa así como al menos 5-10% en peso de al menos un óxido de un metal seleccionado del grupo que consiste en cromo, manganeso
15 e hierro, y una pequeña cantidad, no superior a 10% en peso, de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos de metales alcalinos y de metales alcalino-térreos.

20º.- Un procedimiento para preparar olefinas.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

mge

3.7.72

403576

11 JUL. 1972



Esta Memoria consta de treinta y siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

11 JUL. 1972

R. A.
Alfonso de Eizaguru
por Poder

mte

3.7.72
MTR.

403576

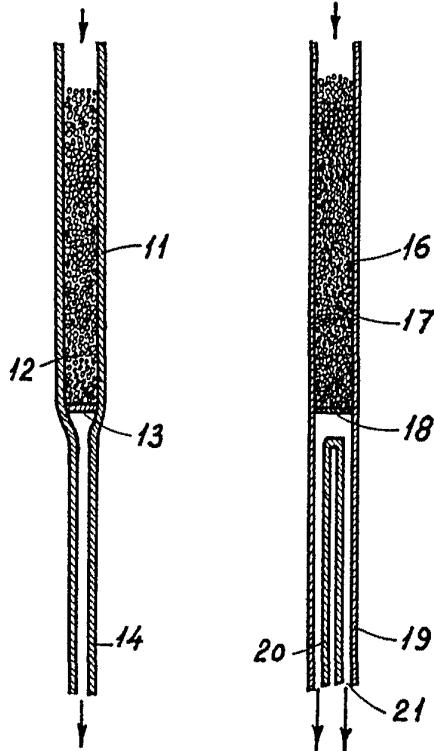


Fig. 1.

Fig. 2.

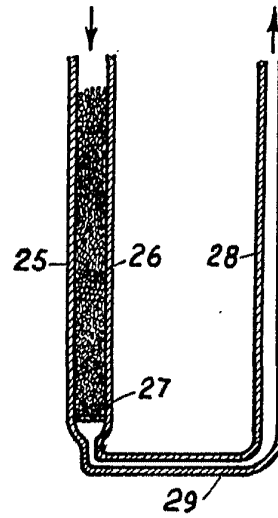


Fig. 3.

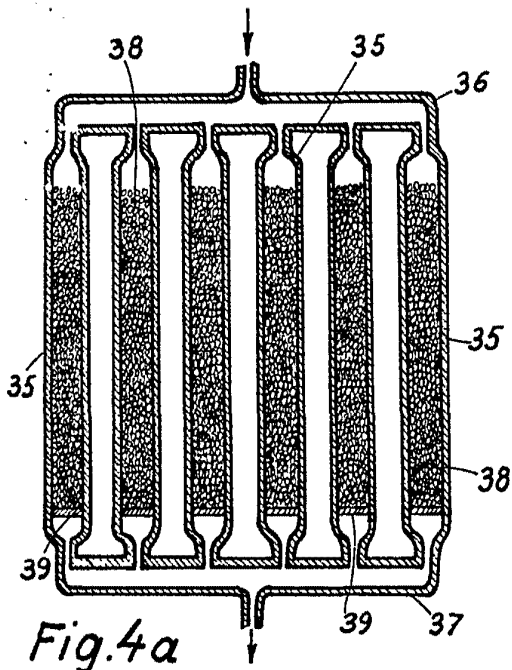


Fig. 4a

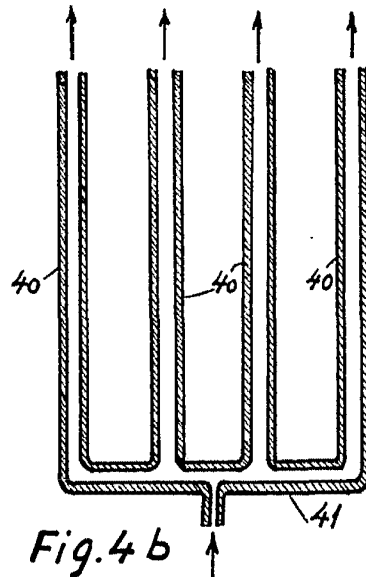


Fig. 4b

Alberto de Aizobury
Por Poder